



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 42 03 588 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
G 01 N 21/25

②1 Aktenzeichen: P 42 03 588.0  
②2 Anmeldetag: 7. 2. 92  
④3 Offenlegungstag: 20. 8. 92

DE 42 03 588 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

16.02.91 JP P 3-44166 16.02.91 JP P 3-44167  
21.02.91 JP P 3-48864 23.02.91 JP P 3-50853

⑦1 Anmelder:

Horiba Ltd., Kyoto, JP

⑦4 Vertreter:

ter Meer, N., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Müller, F.,  
Dipl.-Ing., 8000 München; Steinmeister, H.,  
Dipl.-Ing.; Wiebusch, M., 4800 Bielefeld; Urner, P.,  
Dipl.-Phys. Ing.(grad.), Pat.-Anwälte, 8000 München

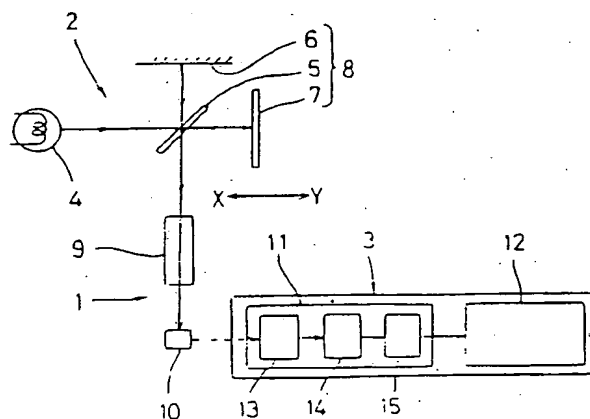
⑦2 Erfinder:

Inoue, Kaori, Hirakata, Osaka, JP; Yamagishi,  
Yutaka, Shiga, JP; Adachi, Masayuki, Kyoto, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Quantitatives spektralanalytisches Verfahren

⑤7 Die Erfindung betrifft ein quantitatives spektralanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Bestandteilen innerhalb einer zu messenden Probe über einen weiten Konzentrationsbereich, ohne daß es hierzu erforderlich ist, den mechanischen Aufbau des Analysators zu ändern. Es werden lediglich Wellenzahlpunkte ausgewählt, bei denen das Absorptionsvermögen innerhalb eines gewünschten, meßbaren Konzentrationsbereichs hinreichend linear ist, um Konzentrationen der zu messenden Bestandteile auf der Grundlage der Werte des Absorptionsvermögens zu berechnen.



DE 42 03 588 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein quantitatives spektralanalytisches Verfahren, bei dem eine Probe mit Licht bestrahlt wird, um die Konzentrationen von innerhalb der Probe befindlichen Bestandteilen auf der Grundlage von Absorptionsvermögen an einer Mehrzahl von festgelegten Wellenzahlpunkten in einem dabei erhaltenen Absorptionsspektrum zu bestimmen.

Es ist bereits ein quantitatives spektralanalytisches Verfahren bekannt, bei dem ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer, das nachfolgend als FTIR abgekürzt wird, zum Einsatz kommt. Dieses FTIR ist in Fig. 1 mit dem Bezugszeichen 1 dargestellt. Das FTIR 1 enthält einen Analysebereich 2 und einen Datenverarbeitungsbereich 3 zur Bearbeitung eines Interferogramms, das am Ausgang des Analyseteils 2 erhalten wird.

Der Analyseteil 2 besteht aus einer Lichtquelle 4, die parallele Infrarotstrahlen aussendet, aus einem Interferenzmechanismus 8 mit einem Strahlteiler 5, einem festen Spiegel 6 und einem in X-Y-Richtung bewegbaren Spiegel 7, aus einer Zelle 9, die zur Aufnahme der zu messenden Probe dient, welche mit den Infrarotstrahlen von der Lichtquelle 4 über den Interferenzmechanismus 8 bestrahlt wird, sowie aus einem Detektor 10, der z. B. ein Halbleiterdetektor oder dergleichen sein kann.

Die Datenverarbeitungseinrichtung 3, beispielsweise ein Computer, enthält einen Spektrum-Bearbeitungsteil 11 zur Bearbeitung eines Absorptionsspektrums sowie eine Recheneinrichtung 12 zur Berechnung von Konzentrationen der in der Probe vorhandenen Bestandteile, wozu hierzu das Lambert-Beer'sche Gesetz auf die berechneten Absorptionsspektren angewandt wird.

Die Spektrum-Bearbeitungseinrichtung 11 enthält eine Addier- und Mittelwertbildungsschaltung 13, um im Interferogramm Additionen und Mittelwertbildungen auszuführen, einen Hochgeschwindigkeits-Fourier-Transformationsteil 14, um Ausgangsdaten der Additions- und Mittelwertbildungsschaltung 13 einer Hochgeschwindigkeits-Fourier-Transformation zu unterwerfen, sowie einen Betriebsteil 15 zur Spektralanalyse von zu messenden Bestandteilen auf der Grundlage der Ausgangsdaten vom Hochgeschwindigkeits-Fourier-Transformationsteil 14, und dergleichen.

Beim oben beschriebenen FTIR 1 befinden sich eine Referenzprobe und die zu messende Probe separat im Zellengehäuse 9 zwecks Messung des Interferogramms der Referenzprobe und des Interferogramms der zu messenden Probe. Diese Interferogramme werden der Fourier-Transformation unterzogen, um Leistungsspektren zu erhalten, also Spektren von Strahlen, die die Zelle 9 durchsetzt haben. Sodann wird ein Verhältnis aus dem Leistungsspektrum der zu messenden Probe zum Leistungsspektrum der Referenzprobe bestimmt. Ein Wert dieses Verhältnisses wird in eine Absorptionsvermögens-Skala umgewandelt, um das Absorptionsspektrum zu erhalten.

Im Rechenteil 12, der die hintere Stufe der Datenverarbeitungseinrichtung 3 bildet, werden die Konzentrationen der Bestandteile, die sich innerhalb der zu messenden Probe befinden, durch Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes auf die berechneten Absorptionsspektren errechnet.

Gemäß der japanischen Patentanmeldung Nr. 2-1 71 038 werden relative Absorptionsvermögen, also Differenzen zwischen lokalen Spitzenwerten und lokalen Talwerten, an einer Mehrzahl von Wellenzahlpunk-

ten in einem Absorptionsspektrum aufsummiert, wobei Konzentrationen der jeweiligen Bestandteile separat auf der Grundlage der resultierenden Summen erhalten werden. In Übereinstimmung mit diesem quantitativen analytischen Verfahren lassen sich ein einzelner Bestandteil oder eine Mehrzahl von Bestandteilen innerhalb der zu messenden Probe quantitativ bestimmen, und zwar durch geeignete Auswahl einer Gruppe von Wellenzahlpunkten im Absorptionsspektrum.

Im folgenden sei angenommen, daß die Intensität des Lichts mit einer bestimmten Wellenzahl, welches durch die Referenzprobe und die zu messende Probe hindurchgelaufen ist, jeweils den Wert  $I_0$  und  $I$  aufweist, wobei sich das Absorptionsvermögen  $A$  bei der bestimmten Wellenzahlnummer durch den Ausdruck  $A = \log(I_0/I)$  bestimmt. In Übereinstimmung mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist das Absorptionsvermögen  $A$  proportional zur Konzentration der zu messenden Probe. Tatsächlich liegen die Verhältnisse jedoch anders. Die Fig. 8 zeigt im oberen Bereich eine Beziehung zwischen der Wellenzahl und der Intensität des Lichts sowie in ihrem unteren Bereich eine Beziehung zwischen der Wellenzahl und dem Absorptionsvermögen  $A$ . Danach werden 90% des Lichts absorbiert, wenn das Absorptionsvermögen 1,0 ist, während 99% des Lichts absorbiert werden, wenn das Absorptionsvermögen 2,0 ist. Die oben beschriebene Beziehung ist also nicht vollständig linear. Insbesondere tritt bei einem tatsächlichen Spektrometer immer ein Fehler (Rauschen) auf, wobei sich der Einfluß dieses Fehlers vergrößert, wenn sich der Nenner des Ausdrucks  $I_0/I$ , also der Wert  $I$ , dem Wert Null nähert. Bei einer Vergrößerung des Absorptionsvermögens geht also im allgemeinen die Linearität zwischen dem Absorptionsvermögen  $A$  und der Konzentration der zu messenden Probe verloren.

Bei einem Verfahren, bei dem ein zu messender Bestandteil auf der Basis eines Absorptionsvermögens (oder einer Transmissivität) innerhalb eines kontinuierlichen Wellenlängen- oder Wellenzahlbereichs quantitativ bestimmt wird, beispielsweise bei einem konventionellen NDIR (Non-Dispersive Infrared)-Verfahren, bestimmt sich ein meßbarer Konzentrationsbereich durch den Aufbau des Analyseteils. Um den meßbaren Konzentrationsbereich zu ändern, bedarf es daher eines mechanischen Umbaus des Analysators. Zum Beispiel wird (a) zur Einstellung der absorbierten Lichtmenge die optische Weglänge der Zelle verändert, während (b) ein Wechsel eines optischen Filters vorgenommen wird, um einen Bereich von Wellenlängen in einen solchen mit unterschiedlicher Transmission zu verschieben (im vorliegenden Falle wird der Konzentrationsbereich nicht elektrisch verschoben). Selbst wenn also derselbe Bestandteil gemessen werden soll, müssen wenigstens zwei Analysatoren oder wenigstens zwei Analyseteile vorhanden sein, wenn sich die Konzentration des Bestandteils merklich ändert.

Im nachfolgenden werden einige Zusammenhänge diskutiert, die sich durch Beobachtung der Wellenzahlpunkte im Absorptionsspektrum ergeben, welches mit Hilfe des FTIRs aufgenommen worden ist. Beziehungen zwischen der Konzentration eines bestimmten Bestandteils und dem Absorptionsvermögen an vier Wellenzahlpunkten ①, ②, ③, ④ in Fig. 9 ergeben sich durch Änderungen von in Fig. 9 gezeigten Spektren A, B, C, D, E und F hinsichtlich ihrer Form, wenn sich die Konzentration des bestimmten Bestandteils in sechs Schritten ändert, also ausgehend von (a) um das Einfache, das Zweifache, das Dreifache, das Vierfache, das Fünffache

und das Sechsfache. Diese Beziehungen zwischen der Konzentration und dem Absorptionsvermögen sind in vier Kurven (1), (2), (3) und (4) in Fig. 10 dargestellt. Wie anhand dieser Kurven zu erkennen ist, bleibt in einem Randgebiet der Absorption (Wellenzahlpunkt ②) und im Bereich eines kleinen Peaks (Wellenzahlpunkt ①) die Linearität erhalten, selbst dann, wenn diese im Bereich der Gipfel große Absorptionsspitzen (Wellenzahlpunkte ③ oder ④) verlorengelht.

Für den Fall jedoch, daß ein Bestandteil innerhalb einer zu messenden Probe mit Hilfe des FTIRs quantitativ ermittelt werden soll, ist der auf eine bestimmte Gruppe von Wellenzahlpunkten bezogene Konzentrationsbereich, in welchem sich die Konzentration genau errechnen läßt, vergleichsweise schmal. Eine hohe Konzentration läßt sich daher nicht korrekt bestimmen, wenn Gruppen von Wellenzahlpunkten herangezogen werden, die zur Berechnung einer niedrigen Konzentration dienen, während sich andererseits eine niedrige Konzentration nicht korrekt detektieren läßt, wenn Gruppen von Wellenzahlpunkten herangezogen werden, die zur Berechnung einer hohen Konzentration dienen. Der Grund liegt in der schlechten Minimum-Detektorempfindlichkeit. Liegt beispielsweise der Konzentrationsbereich zwischen 0 und 100 ppm, und ist das Rauschen Null bei 1% des Vollausschlags FS, so ist eine Detektion bis zu etwa 2 ppm möglich. Liegt jedoch der Konzentrationsbereich zwischen 0 und 1000 ppm, so kann bloß eine Konzentration von 20 ppm oder mehr detektiert werden, auch wenn das Rauschen Null ist bei 1% Vollausschlag FS. Da ferner der Rauschpegel Null relativ zum Vollausschlag nicht so sehr vom Konzentrationsbereich abhängt, steigt der Absolutwert des Rauschens für den Hochkonzentrationsbereich an.

Werden gleichzeitig mehrere Bestandteile analysiert, beispielsweise zwei Bestandteile A und B, wie in Fig. 11(A) gezeigt, so wird nicht nur der berechnete Konzentrationswert des zu messenden Bestandteils A, sondern auch der berechnete Konzentrationswert des anderen zu messenden Bestandteils B, der eine niedrige Konzentration aufweist und nicht die Meßgrenze  $L_A$  überschreitet, ungenau, wie die Fig. 11(B) zeigt, und zwar dann, wenn die Konzentration des einen zu messenden Bestandteils A die Meßgrenze  $L_A$  übersteigt. Eine hochgenaue Analyse von Bestandteilen in einer kontinuierlich zu überwachenden Probe läßt sich daher nicht durchführen, wenn sich die Konzentrationen der Bestandteile schnell ändern, wie dies z. B. im Abgas von Automobilen der Fall ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit dem sich Bestandteile in einer zu überwachenden Probe quantitativ genau bestimmen lassen, und zwar über einen weiten Bereich von Konzentrationen, ohne daß eine Änderung des mechanischen Aufbaus des Analysators erforderlich ist. Insbesondere soll auch eine genaue und kontinuierliche Analyse der Probe möglich sein, wenn sich die Konzentrationen der Bestandteile innerhalb der Probe schnell ändern.

Zur Lösung der gestellten Aufgabe können bei dem quantitativen spektralanalytischen Verfahren nach der Erfindung, bei dem eine Probe mit Licht bestrahlt wird, um Konzentrationen von in der zu messenden Probe vorhandenen Bestandteilen auf der Grundlage von Absorptionsvermögen an einer Mehrzahl von vorbestimmten Wellenzahlpunkten in einem dabei aufgenommenen Absorptionsspektrum zu bestimmen, aus diesem Absorptionsspektrum nur Wellenzahlpunkte ausgewählt

werden, bei denen das Absorptionsvermögen innerhalb eines gewünschten Konzentrationsmeßbereichs eine hinreichende Linearität aufweist, um die Konzentrationen der zu messenden Bestandteile auf der Grundlage dieses Absorptionsvermögens zu berechnen.

Bei einem quantitativen spektralanalytischen Verfahren unter Verwendung eines Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers, bei dem eine Probe mit Licht bestrahlt wird, um Konzentrationen von in der zu messenden Probe vorhandenen Bestandteilen auf der Grundlage von Absorptionsvermögen an einer Mehrzahl von vorbestimmten Wellenzahlpunkten in einem dabei aufgenommenen Absorptionsspektrum zu bestimmen, können zur Lösung der gestellten Aufgabe auch folgende Schritte durchgeführt werden:

- zuerst wird eine Mehrzahl von Gruppen von Wellenzahlpunkten zur Verwendung bei der Konzentrationsberechnung in Übereinstimmung mit einer Mehrzahl von Konzentrationsbereichen der zu messenden Bestandteile festgelegt bzw. definiert.

- Bei der Analyse wird dann zunächst eine in Übereinstimmung mit einem festgelegten Konzentrationsbereich stehende Gruppe der Mehrzahl der Gruppen von Wellenzahlpunkten herangezogen, um die Konzentrationsberechnung durchzuführen.

- Anschließend wird das Ergebnis der Berechnung mit einem Höchstwert verglichen. Durch Vergleich des Ergebnisses der Konzentrationsberechnung mit dem voreingestellten Höchstwert läßt sich ermitteln, ob der zuvor festgelegte Konzentrationsbereich geeignet oder ungeeignet war.

- Für den Fall, daß sich dabei der festgelegte Konzentrationsbereich als ungeeignet erweist, wird dieser zu einem geeigneteren Konzentrationsbereich verschoben, um die Konzentrationen der jeweiligen zu messenden Bestandteile erneut unter Verwendung einer Gruppe von Wellenzahlpunkten, die in Übereinstimmung mit diesem neuen bzw. geeigneteren Konzentrationsbereich stehen, zu berechnen und die so berechneten Konzentrationen dieser Bestandteile auszugeben.

Bei der ersten erfindungsgemäßen Lösung der gestellten Aufgabe läßt sich der Konzentrationsbereich wahlweise ändern, und zwar dadurch, daß selektiv nur Wellenzahlpunkte innerhalb eines Absorptionsbereichs verwendet werden, in welchem noch eine hinreichende Linearität des gewünschten Konzentrationsmeßbereichs vorhanden ist. Auf diese Weise lassen sich die errechneten Ergebnisse verbessern, da weniger Linearitätsfehler erzeugt werden. Ein Benutzer braucht lediglich über die Datenverarbeitungseinrichtung, beispielsweise über den Computer, die für die Konzentrationsberechnung zu verwendenden Wellenzahlpunkte einzugeben. Die quantitative Bestimmung von Bestandteilen in einer zu messenden Probe kann daher über einen weiten Konzentrationsbereich erfolgen, ohne daß der mechanische Aufbau oder ein festgelegter Betrieb eines Analysators verändert werden müssen.

Nach einer erfindungsgemäßen zweiten Lösung der gestellten Aufgabe wird die Gruppe der Wellenzahlpunkte, die zur Konzentrationsberechnung der Bestandteile auf der Grundlage der Spektraldaten herangezogen wird, in Abhängigkeit der Konzentrationen der in der Probe zu messenden Bestandteile umgeschaltet, so daß sich auch Bestandteile mit hohen Konzentrationen genau messen lassen, und zwar unter Konstanthal-

tung der minimalen Detektorempfindlichkeit. Auch hier läßt sich die Analyse über einen weiten Bereich von Konzentrationen durchführen. Die Umschaltung zwischen den Gruppen von Wellenzahlpunkten erfolgt automatisch, so daß auch dann eine kontinuierliche Analyse durchgeführt werden kann, wenn sich die Konzentrationen der zu messenden Bestandteile schnell ändern. Darüber hinaus wird auch bei kleinen Temperaturänderungen relativ schnell eine erneute Berechnung durchgeführt, so daß sich eine vergrößerte Nutzbetriebszeit bzw. effektive Betriebszeit des Analysators ergibt.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher beschrieben. Es zeigt

Fig. 1 den Aufbau eines Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers (FTIR) zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 2 ein Absorptionsspektrum,

Fig. 3 die Beziehung zwischen einer Konzentration einer zu messenden Probe und einem berechneten Wert, wenn die Berechnung nach einem ersten Ausführungsbeispiel des Verfahrens durchgeführt wird,

Fig. 4 ein Flußdiagramm zur Erläuterung des Ablaufs bei einem zweiten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 5 ein Beispiel einer Ausgangswellenform,

Fig. 6 die Abweichung eines Konzentrationswerts eines Bestandteils, der nicht das Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllt, von einem tatsächlichen Konzentrationswert, sowie eine durch eine Näherungsformel ermittelte Kurve zur Darstellung des Konzentrationswerts,

Fig. 7 den Aufbau eines anderen Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers (FTIR),

Fig. 8 die Beziehung zwischen der Wellenzahl und der Lichtintensität einerseits sowie die Beziehung zwischen der Wellenzahl und dem Absorptionsvermögen andererseits,

Fig. 9 die Änderung der Form eines Spektrums in Abhängigkeit von Konzentrationsänderungen eines bestimmten Bestandteils innerhalb einer zu messenden Probe,

Fig. 10 die Beziehung zwischen der Konzentration des Bestandteils und dem Absorptionsvermögen an bestimmten und in Fig. 9 gezeigten Wellenzahlpunkten,

Fig. 11(A) ein Wellenformdiagramm bezüglich einer tatsächlichen Konzentrationsänderung,

Fig. 11(B) ein Wellenformdiagramm bezüglich einer errechneten Konzentrationsänderung,

Fig. 12 ein allgemeines Absorptionsspektrum zur Erläuterung des konventionellen analytischen Verfahrens, mit dem sich mehrere Bestandteile innerhalb einer Probe analysieren lassen,

Fig. 13 zwei Spektren von zu analysierenden Bestandteilen und die Überlagerung dieser Spektren,

Fig. 14 die Abweichung eines Konzentrationswerts für Kohlenmonoxid von einem tatsächlichen Konzentrationswert,

Fig. 15 die Abweichung eines Konzentrationswerts für Stickoxid (NO) von einem tatsächlichen Konzentrationswert, und

Fig. 16 zwei Absorptionsspektren mit unterschiedlichen Spitzenformen, die infolge von Unterschieden zwischen Maschinen auftreten.

Bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher beschrieben.

Ein quantitatives analytisches Verfahren nach einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung, bei dem eine spektrometrische Analyse erfolgt, unterscheidet sich

vom konventionellen Verfahren dadurch, daß aus einem Absorptionsspektrum nur Wellenzahlpunkte ausgewählt werden, bei denen das Absorptionsvermögen innerhalb eines gewünschten, meßbaren Konzentrationsbereichs hinreichend linear ist, um Konzentrationen von zu messenden Bestandteilen auf der Grundlage der Werte dieser Absorptionsvermögen zu berechnen.

Im folgenden sei angenommen, daß eine Mischung bzw. Zusammensetzung das in Fig. 2 gezeigte Absorptionsspektrum aufweist. Marken (a), (b) und (c) bezeichnen Wellenzahlpunkte, wobei eine Mehrzahl von Wellenzahlpunkten für die Konzentrationsberechnung in geeigneter Weise von allen Wellenzahlpunkten (a), (b) und (c) ausgewählt wird, wenn eine vergleichsweise geringe Konzentration zu analysieren ist. Soll eine etwas höhere Konzentration analysiert werden, so wird eine Mehrzahl von Wellenzahlpunkten für die Konzentrationsberechnung in geeigneter Weise aus den Wellenzahlpunkten (b) und (c) ausgewählt. Eine Mehrzahl von Wellenzahlpunkten zur Konzentrationsberechnung wird in geeigneter Weise nur von den Wellenzahlpunkten (c) ausgewählt, wenn eine noch höhere Konzentration zu analysieren ist. Es ist nicht erforderlich, daß die Wellenzahlpunkte zur Konzentrationsberechnung durch Gipfel der Absorptionspeaks begrenzt sind. Mit anderen Worten können hierzu auch die Randbereiche der Absorptionspeaks oder solche Bereiche, in denen keine Absorption vorhanden ist, ausgewählt werden, um die Berechnung der Konzentration auszuführen.

Die Fig. 3 zeigt schematisch eine Beziehung zwischen der tatsächlichen Konzentration einer zu messenden Probe und dem berechneten Konzentrationswert der zu messenden Probe, der unter Heranziehung einer Mehrzahl von Wellenzahlpunkten berechnet worden ist, die in geeigneter Weise aus den Wellenzahlpunkten (a), (b) und (c) ausgewählt worden sind. Wie die Fig. 3 erkennen läßt, läßt sich der meßbare Konzentrationsbereich dadurch ändern, daß wahlweise nur Wellenzahlpunkte ausgewählt werden, die innerhalb eines Absorptionsbereichs liegen, in welchem der gewünschte meßbare Konzentrationsbereich noch linear ist. Auf diese Weise kann auch der Einfluß eines Fehlers vergleichsweise klein gehalten werden. Natürlich lassen sich auch hohe Konzentrationen berechnen, bei denen praktisch alle Wellenzahlpunkte, die in Übereinstimmung mit den Gipfeln der Absorptionspeaks stehen, ihre Linearität eingebüßt haben. Kurz gesagt, läßt sich die Berechnung der Konzentration durchführen, ohne daß ein Wellenzahlbereich, der von niedrigen Konzentrationen bis zu hohen Konzentrationen reicht, merkbar geändert werden muß.

Nachfolgend wird das zweite Ausführungsbeispiel der Erfindung näher beschrieben.

Das quantitative analytische Verfahren nach dem zweiten Ausführungsbeispiel, bei dem eine spektrometrische Analyse durchgeführt wird, unterscheidet sich vom konventionellen Verfahren dadurch, daß eine Mehrzahl von Gruppen von Wellenzahlpunkten für die Berechnung der Konzentration (z. B. für 0 bis 100 ppm, für 0 bis 1000 ppm, für 0 bis 1% und dergleichen) erstellt wird, und zwar für einen bestimmten zu messenden Bestandteil und in Abhängigkeit von Konzentrationsbereichen, die vorher in gewünschter Weise festgelegt werden. Beim Start einer Messung wird eine bestimmte dieser Gruppe von Wellenzahlpunkten (diese kann zuvor oder bei Gelegenheit eingestellt werden) zur Berechnung der Konzentration herangezogen. Ist der berechnete Wert im Vergleich zu einem zuvor eingestell-

ten, bestimmten Höchstwert ungeeignet, so wird eine Gruppe von Wellenzahlpunkten für die Konzentrationsberechnung in Übereinstimmung mit einem geeigneteren Konzentrationsbereich ausgewählt, und zwar in Abhängigkeit des berechneten Werts, um die Berechnung erneut auszuführen. Beim zweiten Mal und danach wird dann regelmäßig zuerst dieselbe eine Gruppe von Wellenzahlpunkten wie beim vorhergehenden Mal verwendet, um die Konzentration zu berechnen, wonach eine Änderung der Gruppe der Wellenzahlpunkte für die Konzentrationsberechnung in derselben Weise wie oben beschrieben erfolgt, und zwar in Abhängigkeit des berechneten Werts, um die Berechnung erneut durchzuführen.

Die Fig. 4 zeigt ein Flußdiagramm zur Erläuterung des beschriebenen Betriebs. Zuerst werden im Schritt S1 mit Hilfe eines FTIR 1 Spektraldaten aufgenommen bzw. erhalten. Sodann wird die Gruppe von Wellenzahlpunkten zur Berechnung der Konzentration in Übereinstimmung mit dem eingestellten Konzentrationsbereich ausgewählt bzw. herangezogen, um die Berechnung der Konzentration auszuführen. Dies erfolgt im Schritt S2. Im Schritt S3 wird der berechnete Wert bzw. Konzentrationswert mit dem Höchstwert verglichen, um zu überprüfen, ob der berechnete Wert zu dieser Zeit, so wie er ist, ausgegeben werden kann oder nicht. Kann der berechnete Wert, so wie er ist, ausgegeben werden, wird er also dahingehend beurteilt, daß der anhand des berechneten Werts erhaltene Konzentrationsbereich geeignet ist (JA in Schritt S3), so wird der berechnete Wert im Schritt S4 als berechneter Konzentrationswert ausgegeben. Im anderen Fall (NEIN in Schritt S3) wird der Konzentrationsbereich in einen geeigneteren Konzentrationsbereich geändert, was im Schritt S5 erfolgt, um anhand der Absorptionsvermögen für die entsprechende neue Gruppe von Wellenzahlpunkten die Konzentration erneut zu berechnen (im Schritt S2).

Diese Berechnung, Entscheidung und Änderung des Bereichs erfolgt automatisch unter Steuerung der Datenbearbeitungseinrichtung 3. Ausgegeben wird nur das Ergebnis der Konzentrationsberechnung, die unter Heranziehung der geeignetsten Gruppe von Wellenzahlpunkten durchgeführt worden ist.

Für den Fall, daß der berechnete Wert mit dem Höchstwert verglichen wird, sollte vorzugsweise eine Differenz zwischen dem Höchstwert für die Umschaltung des Bereichs von einem für hohe Konzentration auf einen für niedrige Konzentration und dem Höchstwert für die Umschaltung des Bereichs von einem für niedrige Konzentration auf einen für hohe Konzentration vorhanden sein. Auf diese Weise läßt sich eine Fluktuation während der Umschaltzeit unterdrücken.

Der oben beschriebene Zusammenhang bezieht sich auf den Fall, bei dem zwei Bestandteile A und B gleichzeitig und kontinuierlich analysiert werden. Ändern sich die Konzentrationen beider Bestandteile A und B, und wird der Konzentrationsbereich automatisch umgeschaltet auf irgendeinen, der in Übereinstimmung mit niedrigen Konzentrationen steht, und einen, der in Übereinstimmung mit hohen Konzentrationen steht, sind also zwei Stufen vorhanden, wie die Fig. 5 zeigt, so existieren vier Gruppen von Wellenzahlpunkten in Übereinstimmung mit den Kombinationen der Konzentrationsbereiche der Bestandteile A und B, wie die folgende Tabelle 1 erkennen läßt.

Tabelle 1

	Niedrige Konzentration		Hohe Konzentration	
5				
Niedrige Konzentration	L	L	H	L
10				
Hohe Konzentration	L	H	H	H

Ändern sich die Konzentrationen der Bestandteile A und B in der zu messenden Probe gemäß Fig. 5, so ist bezüglich des Bestandteils A der Wert  $U_a$  der Höchstwert für die Änderung von den niedrigen Konzentrationen zu den hohen Konzentrationen und der Wert  $D_a$  der Höchstwert für die Änderung von den hohen Konzentrationen zu den niedrigen Konzentrationen. Dabei gilt  $U_a > D_a$ . Bezüglich des Bestandteils B ist der Wert  $U_b$  der Höchstwert für die Änderung der niedrigen Konzentrationen zu den hohen Konzentrationen, während der Wert  $D_b$  der Höchstwert für die Änderung von den hohen Konzentrationen zu den niedrigen Konzentrationen ist. Hierbei gilt  $U_b > D_b$ . Die Umschaltung erfolgt zu den Zeiten  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$ . Bei diesem Ausführungsbeispiel wird ein Konzentrationswert, der mit Hilfe der Gruppe der Wellenzahlpunkte L L errechnet worden ist, während der Zeitspanne  $T_0$  bis  $T_1$  ausgegeben, ein Konzentrationswert, der mit Hilfe der Gruppe der Wellenzahlpunkte H L berechnet worden ist, während der Zeitspanne  $T_1$  bis  $T_2$  ausgegeben, ein Konzentrationswert, der mit Hilfe der Gruppe der Wellenzahlpunkte h h berechnet worden ist, während der Zeitspanne  $T_2$  bis  $T_3$  ausgegeben und ein Konzentrationswert, der mit Hilfe der Gruppe der Wellenzahlpunkte L H berechnet worden ist, nach dem Zeitpunkt  $T_3$  ausgegeben.

Beim oben beschriebenen Verfahren der Analyse einer Mehrzahl von Bestandteilen innerhalb einer zu messenden Probe mit Hilfe einer spektrometrischen Analyse kommen lineare algebraische Methoden auf der Grundlage des Lambert-Beer'schen Gesetzes zum Einsatz, da angenommen wird, daß das Absorptionsvermögen proportional zur Konzentration der Bestandteile in der zu messenden Probe ist. Dieses Lambert-Beer'sche Gesetz läßt sich wie folgt ausdrücken:

$$A(v) = C \alpha(v) \quad (1)$$

Hierin sind C eine Konzentration eines optisch absorbierenden Mittels,  $\alpha(v)$  ein Absorptionsspektrum einer Einheitskonzentration bei einer Wellenzahl v und A(v) ein Absorptionsspektrum eines Absorbers unbekannter Konzentration bei einer Wellenzahl v.

Diese Beziehung ist schematisch in Fig. 12 gezeigt. In Fig. 12 ist eine Kurve I eingetragen, die das Absorptionsspektrum  $\alpha(v)$  der Einheitskonzentration ist. Die Kurve II in Fig. 12 zeigt dagegen das Absorptionsspektrum des Absorbers mit unbekannter Konzentration.

Überlappen sich die Absorptionsvermögen einer Mehrzahl von zu analysierenden Bestandteilen innerhalb der Probe, so läßt sich die obige Gleichung (1) durch die folgende Linearkombination ausdrücken:

$$A(v) = \sum_i C_i \alpha_i(v) \quad (2)$$

Hierin sind  $C_i$  die Konzentrationen der jeweiligen Bestandteile und  $\alpha_i(v)$  das Absorptionsspektrum der Ein-

heitskonzentration für die jeweiligen Bestandteile.

Bei der spektrometrischen Analyse einer Mehrzahl von Bestandteilen unter Verwendung der Absorptionsspektren werden die Referenzspektren  $\alpha_i(v_j)$  für die jeweiligen Bestandteile in einem Kalibrierschritt im vor-

hinein bestimmt, um die Konzentrationen  $C_i$  der jeweiligen Bestandteile anhand des Absorptionsspektrums  $A(v)$  einer zu messenden und unbekannten Zusammensetzung bzw. Mischung abschätzen zu können.

Im allgemeinen wird  $A(v)$  über einen Bereich kontinuierlicher Wellenzahlpunkte im Infrarotgebiet gemessen, wobei sich der Wellenzahlbereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  erstreckt. Die Formel (2) läßt sich daher durch folgende und simultan geltende Gleichungen des ersten Grades darstellen:

$$A(v_j) = \sum_i C_i \alpha_i(v_j) \quad (3)$$

Mit anderen Worten können die Konzentrationen einer Mehrzahl von Bestandteilen mit Hilfe dieser simultanen Gleichungen des ersten Grades bei entsprechender Verarbeitung mit Hilfe einer Verarbeitungsformel abgeschätzt werden.

Die Fig. 13 zeigt schematisch zwei sich überlappende Absorptionsspektren von zwei Bestandteilen. Die Kurve I in Fig. 13 betrifft ein Absorptionsspektrum  $\alpha_1(v_j)$  einer Einheitskonzentration, während sich die Kurve II auf ein Absorptionsspektrum  $\alpha_2(v_j)$  eines gasförmigen Bestandteils bezieht. Dagegen stellt die Kurve III in Fig. 13 eine Linearkombination beider Spektren dar. Mit anderen Worten zeigt die Kurve III die oben beschriebene Gleichung (3).

Allerdings erfüllen einige Komponenten in der zu messenden Probe, beispielsweise Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid, nicht das Lambert-Beer'sche Gesetz, so daß Berechnungen hinsichtlich ihrer Konzentrationen große Fehler enthalten, wenn das oben beschriebene konventionelle Verfahren angewandt wird.

Die Fig. 14 zeigt den Unterschied zwischen einem tatsächlichen Konzentrationswert von Kohlenmonoxid und dem mit Hilfe des oben beschriebenen, konventionellen Verfahrens errechneten Wert. Auf der Abszisse sind die tatsächlichen Konzentrationswerte aufgetragen, während errechnete Konzentrationswerte entlang der Ordinate aufgetragen sind. Die Kreise O markieren die berechneten Werte, während die Punkte ● die tatsächlichen und korrekten Konzentrationswerte angeben.

Ähnliche Verhältnisse wie in Fig. 14 sind für Stickstoffmonoxid in Fig. 15 dargestellt.

Wie die Fig. 14 und 15 erkennen lassen, werden für Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid bei Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes auf das Absorptionsspektrum Konzentrationswerte erhalten, die sich von den tatsächlich gemessenen Werten in den Fig. 14 und 15 (schwarze Punkte) unterscheiden. Diese Bestandteile sind mit anderen Worten solche vom Nichtlinear-Absorptionstyp.

In derartigen Fällen reicht es aus, daß die Konzentrationen der Bestandteile, die nicht das Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllen, durch Anwendung einer inversen Funktion  $A^{-1}(C_x)$  einer Näherungsformel  $A(C)$  auf eine berechnete Konzentration  $C_x$  bestimmt werden, die durch Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes auf das Absorptionsspektrum berechnet worden ist.

Dies wird nachfolgend näher beschrieben.

Zuerst werden das Absorptionsspektrum (also  $A(v_j)$ )

in der oben beschriebenen Gleichung (3)) für die zu messende Probe und das Referenzspektrum (also  $\alpha_i(v_j)$ ) in der obigen Gleichung (3)) für bekannte Konzentrationen von jeweiligen Bestandteilen in der zu messenden Probe bestimmt. Diese Werte werden in Gleichung (3) eingesetzt, um das simultane Gleichungssystem ersten Grades zu lösen, wodurch die Konzentrationen  $C_i$  der jeweiligen Bestandteile berechnet werden.

Zuvor jedoch wird für diejenigen Bestandteile, die das Lambert-Beer'sche Gesetz nicht erfüllen und die nachfolgend mit X bezeichnet werden, also z. B. für die Bestandteile Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid, die folgende Näherungsgleichung (4) vierten Grades erstellt, die den errechneten Konzentrationswert  $C_x$  mit dem tatsächlichen Konzentrationswert C als Variable verknüpft, wie dies durch die durchgezogene Linie in Fig. 6 angedeutet ist, die in derselben Weise wie die Fig. 14 und 15 erstellt worden ist:

$$A(C) = aC^4 + bC^3 + cC^2 + dC \quad (4)$$

Hierin sind a, b, c und d jeweils Konstante.

Mit anderen Worten zeigt die Fig. 6 eine Differenz zwischen einem tatsächlichen Konzentrationswert C des Bestandteils X und einem mit Hilfe der Gleichungen (3) berechneten Wert  $C_x$ . Der tatsächliche Konzentrationswert X ist entlang der Abszisse aufgetragen, während der berechnete Konzentrationswert  $C_x$  entlang der Ordinate aufgetragen ist. In Fig. 6 markieren die Kreise O die berechneten Werte, während die Punkte ● die korrekten Konzentrationswerte darstellen, mit denen die berechneten Konzentrationswerte eigentlich übereinstimmen sollten.

Eine Kurve der Näherungsgleichung  $A(C)$ , die in Fig. 6 durch eine durchgezogene Linie dargestellt ist, also eine Kurve der Gleichung (4), wird so erhalten, daß die Kreise O, welche die berechneten Konzentrationswerte  $C_x$  angeben, soweit wie möglich auf der Kurve zu liegen kommen. Darüber hinaus konnte im Falle von Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid gemäß den Fig. 14 und 15 festgestellt werden, daß als Näherungsgleichung für die Bestandteile, die nicht das Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllen, im allgemeinen eine Gleichung vierten Grades eine hinreichende Annäherung an die berechneten Werte  $C_x$  liefert, die durch die Kreise O dargestellt sind, daß jedoch im Falle von Bestandteilen, deren errechnete und durch die Kreise O markierte Werte  $C_x$  sich durch andere Gleichungen höheren Grades gut annähern lassen, auch diese Gleichungen höheren Grades als Näherungsgleichung verwendet werden können.

Zusätzlich wird die Gleichung (4) invertiert, um den Ausdruck  $A^{-1}(C_x)$  zu erhalten. Die inverse Funktion  $A^{-1}(C_x)$  ist im vorliegenden Fall eine Funktion, die einen an die tatsächliche Konzentration C angenäherten Wert beschreibt, wobei als Variable der berechnete Wert  $C_x$  dient.

Von den Konzentrationswerten  $C_i$  der jeweiligen Bestandteile, die mit Hilfe der Gleichungen (3) berechnet worden sind, wird dann derjenige Konzentrationswert  $C_x$  des Bestandteils X, der nicht das Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllt, durch Anwendung der inversen Funktion  $A^{-1}(C_x)$  kompensiert, die im Hinblick auf diesen Bestandteil X erstellt worden ist. Der kompensierte Wert wird in diesem Fall letztendlich als Konzentration des Bestandteils X angesehen.

Für den Fall, daß der Bestandteil X beispielsweise Kohlenmonoxid (CO) oder Stickstoffmonoxid (NO) ist,

werden die durch die Gleichungen (3) errechneten Werte  $C_x$  so kompensiert, daß sich die in den Fig. 14 und 15 durch die Kreise O markierten Werte denjenigen Werten in den Fig. 14 und 15 annähern, die durch die Punkte ● markiert sind.

Wie oben beschrieben, kann die Vielzahl der in der Probe vorhandenen Bestandteile auch solche enthalten, deren Konzentration sich nicht durch Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes bestimmen läßt. Die berechneten Konzentrationen  $C_x$ , die zu den tatsächlich gemessenen Konzentrationen  $C$  der Bestandteile gehören, die nicht das Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllen, werden zuvor mit Hilfe einer Näherungsgleichung  $A(C)$  höheren Grades bestimmt, wobei die tatsächlich gemessene Konzentration  $C$  als Variable dient. Ein Wert, der durch Anwendung der berechneten Konzentration  $C_x$  auf die inverse Funktion  $A^{-1}(C_x)$  der Näherungsgleichung  $A(C)$  erhalten wird, wird dann als kompensierter berechneter Konzentrationswert  $C_x$  angesehen, so daß sich auch die Konzentrationen von Bestandteilen, die nicht das Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllen, genau berechnen lassen, wenn die Konzentrationen der mehreren Bestandteile innerhalb der Probe durch Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes auf das Absorptionsspektrum ermittelt werden.

Gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist das Absorptionsvermögen proportional zur Konzentration des zu messenden Bestandteils, wobei sich dieses auch durch folgende Gleichung ausdrücken läßt:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot L \quad (5)$$

Hierin sind  $A$  das Absorptionsvermögen der zu messenden Probe,  $\varepsilon$  ein Absorptionskoeffizient der Probe,  $C$  eine Konzentration und  $L$  eine optische Weglänge der Probe.

Die Konzentration des Bestandteils wird unter Verwendung der Gleichung (5) etwa in der folgenden Weise berechnet: Zuerst wird ein Absorptionsspektrum  $A_r$  (nachfolgend als Referenzspektrum bezeichnet) für eine Referenzprobe aufgenommen, deren Konzentration  $C_r$  bekannt ist und derjenigen der zu messenden Probe gleicht. Der Gleichung (5) ähnlich ist die nachfolgende Gleichung (6), die die Beziehung zwischen dem Referenzspektrum  $A_r$  und der Konzentration  $C_r$  herstellt:

$$A_r = \varepsilon \cdot C_r \cdot L \quad (6)$$

Anschließend wird ein Absorptionsspektrum  $A_s$  der zu messenden Probe aufgenommen, deren Konzentration  $C_s$  unbekannt ist. Auch in diesem Fall läßt sich die Beziehung zwischen dem unbekannten Absorptionsspektrum  $A_s$  und der Konzentration  $C_s$  durch eine der Gleichung (6) ähnliche Gleichung (7) ausdrücken:

$$A_s = \varepsilon \cdot C_s \cdot L \quad (7)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (6) und (7) kann dann die folgende Gleichung (8) aufgestellt werden:

$$C_s = (A_s/A_r) \cdot C_r \quad (8)$$

Unter Heranziehung dieser Gleichung (8) wird dann im Rechen teil 12 der Datenbearbeitungseinrichtung 3 die Konzentration  $C_s$  des Bestandteils in der zu messenden Probe berechnet, und zwar unter Verwendung des Referenzspektrums  $A_r$ , des unbekannten Spektrums  $A_s$  und der bekannten Konzentration  $C_r$ .

Im allgemeinen werden die Referenzspektren  $A_r$  für die jeweiligen Bestandteile und die bekannten Konzentrationen  $C_r$ , die in Übereinstimmung mit den Referenzspektren  $A_r$  erhalten werden, datenmäßig im vorhinein gespeichert. Bei der tatsächlichen Messung wird dann nur das Absorptionsspektrum  $A_s$  der Probe mit der unbekannten Konzentration  $C_s$  aufgenommen. Das Referenzspektrum  $A_r$  derselben Probe, das als Referenzwert dient, und die bekannte Konzentration  $C_r$  werden schließlich gemäß Gleichung (8) verarbeitet, um die unbekannte Konzentration  $C_s$  zu berechnen.

Werden die Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer 1 (FTIR) desselben Typs in Serie hergestellt, erfolgt also eine Massenproduktion dieser Geräte, so kann es bei verschiedenen FTIRs 1 zu unterschiedlichen Verläufen von Signalspitzen im Absorptionsspektrum ein und derselben Probe kommen, und zwar aufgrund von leichten Unterschieden zwischen den individuellen Geräten, die z. B. bei der Montage dieser Geräte hervorgerufen werden. Die Situation ist in den Fig. 16(A) und 16(B) dargestellt. Die genannten Unterschiede in den Signalspitzen führen dazu, daß die mit Hilfe der individuellen FTIRs 1 berechneten Konzentrationen fluktuieren.

Wird z. B. von einer gewünschten Probe mit Hilfe eines bestimmten FTIRs 1 ein Absorptionsspektrum aufgenommen, so kann eine Signalspitze im Absorptionsspektrum beim Wellenzahlpunkt  $\nu_a$  liegen, wie in Fig. 16(A) zu erkennen ist. Wird dagegen ein Absorptionsspektrum derselben Probe mit Hilfe eines anderen FTIRs 1 aufgenommen, so kann die Spitze desselben Signals am Wellenzahlpunkt  $\nu_b$  liegen, wie die Fig. 16(B) zeigt. Diese Differenz der Spektralform wird durch geringe bauliche Abweichungen zwischen den einzelnen FTIRs 1 desselben Typs verursacht.

Im allgemeinen werden diejenigen Wellenzahlpunkte, bei denen das Referenzspektrum  $A_r$  und das unbekannte Spektrum  $A_s$  Spitzenwerte aufweisen, als Wellenzahlpunkte des Referenzspektrums  $A_r$  und des unbekannten Spektrums  $A_s$ , die gemäß Gleichung (8) zu verarbeiten sind, ausgewählt, um eine hohe Meßgenauigkeit zu erhalten. Treten jedoch aufgrund der individuellen Apparatabweichungen die genannten Unterschiede in den Verläufen der Signalspitzen im Spektrum auf, so werden durch die individuellen Geräte unter Anwendung der Gleichung (8) auch unterschiedliche Konzentrationswerte berechnet.

Für einen solchen Fall weist die Datenbearbeitungseinrichtung 3 eines FTIRs 21 eine Spektrum-Kompensationseinrichtung 22 zwischen dem Spektrum-Bearbeitungsteil 11 und der Recheneinrichtung 12 auf. Von einer Kompensationsfaktor-Einstelleinrichtung 23 läßt sich ein Kompensationsfaktor  $K$  zur Spektrum-Kompensationseinrichtung 22 übertragen, um das Absorptionsspektrum mit diesem Kompensationsfaktor  $K$  multiplizieren zu können. Auf diese Weise kann das Absorptionsspektrum in der Spektrum-Kompensationseinrichtung 22 entsprechend kompensiert werden, wie die Fig. 7 zeigt.

Dies wird nachfolgend näher beschrieben.

Mit Hilfe eines Analyseteils 2 des FTIRs 21 wird ein Interferogramm der zu messenden Probe aufgenommen, die in einer Zelle 9 untergebracht ist. In der Spektrum-Bearbeitungseinrichtung 11, die die erste Stufe der Datenbearbeitungseinrichtung 3 bildet, wird dieses Interferogramm einer Fourier-Transformation unterzogen, um ein Leistungsspektrum zu erhalten. Sodann wird ein Verhältnis gebildet, wozu das so erhaltene Lei-



istungsspektrum durch ein Leistungsspektrum einer Referenzprobe dividiert wird, wobei das Leistungsspektrum der Referenzprobe bereits bekannt ist. Anschließend erfolgt eine Transformation des so erhaltenen Verhältnisses in eine Absorptionsskala (Skala von Absorptionsvermögen), um das Absorptionsspektrum  $A_s$  der zu messenden Probe zu berechnen.

Das auf diese Weise berechnete Absorptionsspektrum  $A_s$  wird mit dem Kompensationsfaktor  $K$  multipliziert, und zwar in der Spektrum-Kompensationseinrichtung 22, die dem Spektrum-Bearbeitungsteil 11 nachgeschaltet ist. Das Absorptionsspektrum  $A_s$  wird somit in ein kompensiertes Spektrum  $k \cdot A_s$  überführt.

Das kompensierte Absorptionsspektrum  $k \cdot A_s$  wird dann gemäß Gleichung (8) im Rechenteil 12 verarbeitet, welcher die letzte Stufe der Datenbearbeitungseinrichtung 3 bildet. Die Verarbeitung des kompensierten Absorptionsspektrums erfolgt in Übereinstimmung mit der nachstehenden Gleichung (9), um die Konzentration  $C_s$  des Bestandteils in der zu messenden Probe zu berechnen:

$$C_s = (K \cdot A_s / A_r) \cdot C_r \quad (9)$$

Nachfolgend wird die Bestimmung des Kompensationsfaktors  $K$  näher beschrieben.

Zuerst wird eine gewünschte Probe, deren Konzentration bekannt ist, mit Hilfe des FTIRs 21 einer spektrometrischen Analyse unterzogen, um die Konzentration  $C_s$  des Bestandteils in dieser ausgewählten Probe zu berechnen. Für den Fall, daß die berechnete Konzentration  $C_s$  des Bestandteils nicht mit der bekannten Konzentration übereinstimmt, wird die Kompensationsfaktor-Einstelleinrichtung 23 betätigt, um die berechnete Konzentration  $C_s$  des Bestandteils in Übereinstimmung mit der bekannten Konzentration zu bringen, und zwar durch entsprechende Änderung des Kompensationsfaktors  $K$ . Eine derartige Kompensation wird für jeden FTIR 21 ausgeführt, und zwar unter Verwendung dieser einen Probe, um Fluktuationen der gemessenen Werte infolge von Differenzen zwischen den FTIRs 21 zu eliminieren.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei Verwendung verschiedener FTIRs 21 desselben Typs unterschiedliche Verläufe in den Signalspitzen der Absorptionsspektren aufgrund von mechanischen Differenzen zwischen diesen FTIRs 21 erzeugt werden, auch wenn ein und dieselbe Probe analysiert wird, wie die Fig. 16(A) und 16(B) erkennen lassen. Wird das im Spektrum-Bearbeitungsteil 11 errechnete Absorptionsspektrum  $A_s$  in der oben beschriebenen Weise mit dem Kompensationsfaktor  $K$  multipliziert, so läßt sich allerdings dabei nicht die Form des Absorptionsspektrums gemäß Fig. 16(B) mit der Form des Absorptionsspektrums gemäß Fig. 16(A) in Übereinstimmung bringen. Andererseits sind das unbekannte Spektrum  $A_s$  und das Referenzspektrum  $A_r$ , die im Rechenteil 12 weiterverarbeitet werden. Werte an einem vorher festgelegten Wellenzahlpunkt, so daß es ausreicht, daß wenigstens diese Werte am vorher festgelegten Wellenzahlpunkt mit dem Kompensationsfaktor  $K$  multipliziert werden, um kompensiert zu werden, wodurch schließlich der berechnete Konzentrationswert  $C_s$  des Bestandteils auf den korrekten Wert kompensiert wird.

Unterscheidet sich also die berechnete Menge des Bestandteils in der zu messenden Probe von demjenigen Wert, der korrekt hätte berechnet werden müssen, so kann der Kompensationsfaktor verändert werden, um

die berechnete Menge des Bestandteils mit dem korrekten Wert in Übereinstimmung zu bringen. Auf diese Weise lassen sich Fluktuationen der gemessenen Werte infolge mechanischer Differenzen zwischen den FTIRs vermeiden.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich das Verfahren nach der Erfindung nicht nur für die Infrarot-Spektrometrie eignet, sondern auch in Spektrometern zum Einsatz kommen kann, die im ultravioletten und im sichtbaren Bereich arbeiten. Darüber hinaus läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur zusammen mit dem in der japanischen Patentanmeldung Nr. 2-1 70 138 beschriebenen Verfahren verwenden, sondern auch im Zusammenhang mit anderen Verfahren.

#### Patentansprüche

1. Quantitatives spektralanalytisches Verfahren, bei dem eine Probe mit Licht bestrahlt wird, um die Konzentrationen von in der zu messenden Probe vorhandenen Bestandteilen auf der Grundlage von Absorptionsvermögen an einer Mehrzahl von vorbestimmten Wellenzahlpunkten in einem dabei aufgenommenen Absorptionsspektrum zu bestimmen, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus dem Absorptionsspektrum nur Wellenzahlpunkte ausgewählt werden, bei denen das Absorptionsvermögen innerhalb eines gewünschten Konzentrationsmeßbereichs eine hinreichende Linearität aufweist, um die Konzentrationen der zu messenden Bestandteile auf der Grundlage dieser Absorptionsvermögen zu berechnen.

2. Quantitatives spektralanalytisches Verfahren unter Verwendung eines Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers, bei dem eine Probe mit Licht bestrahlt wird, um Konzentrationen von in der zu messenden Probe vorhandenen Bestandteilen auf der Grundlage von Absorptionsvermögen an einer Mehrzahl von vorbestimmten Wellenzahlpunkten in einem dabei aufgenommenen Absorptionsspektrum zu bestimmen, **dadurch gekennzeichnet**, daß

— zuerst eine Mehrzahl von Gruppen von Wellenzahlpunkten zur Verwendung bei der Konzentrationsberechnung in Übereinstimmung mit einer Mehrzahl von Konzentrationsbereichen der zu messenden Bestandteile festgelegt wird,

— bei der Analyse zunächst eine in Übereinstimmung mit einem festgelegten Konzentrationsbereich stehende Gruppe der Mehrzahl der Gruppen von Wellenzahlpunkten herangezogen wird, um die Konzentrationsberechnung durchzuführen,

— das Ergebnis der Berechnung mit einem Höchstwert verglichen wird, und

— für den Fall, daß sich dabei der festgelegte Konzentrationsbereich als ungeeignet erweist, dieser festgelegte Konzentrationsbereich zu einem geeigneteren Konzentrationsbereich verschoben wird, um die Konzentrationen der jeweiligen zu messenden Bestandteile erneut unter Verwendung einer Gruppe von Wellenzahlpunkten, die in Übereinstimmung mit diesem geeigneteren Konzentrationsbereich stehen, zu berechnen und die so berechneten



Konzentrationen dieser Bestandteile auszugeben.

Hierzu 15 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

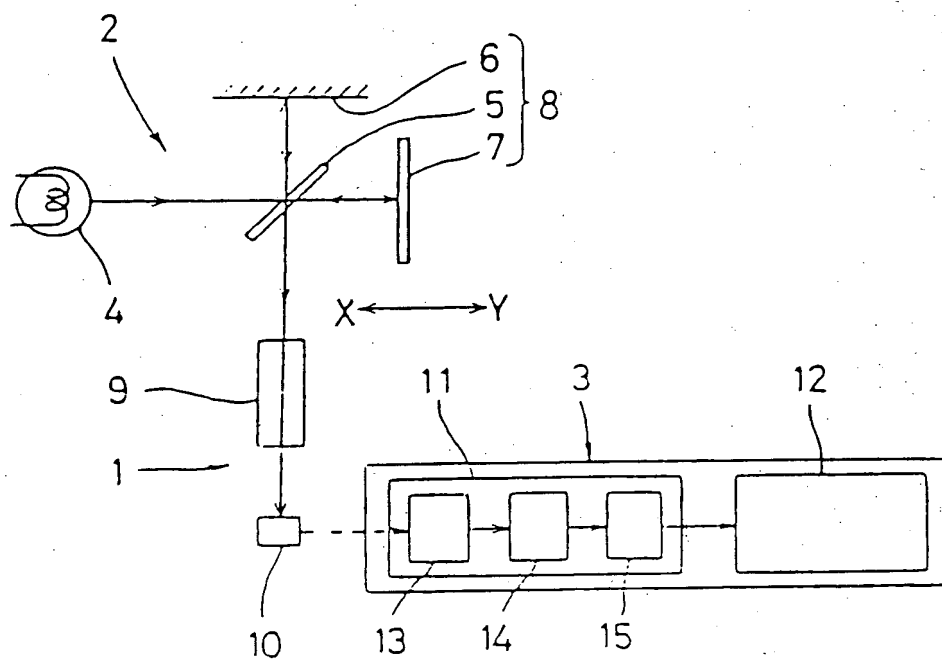


Fig. 2

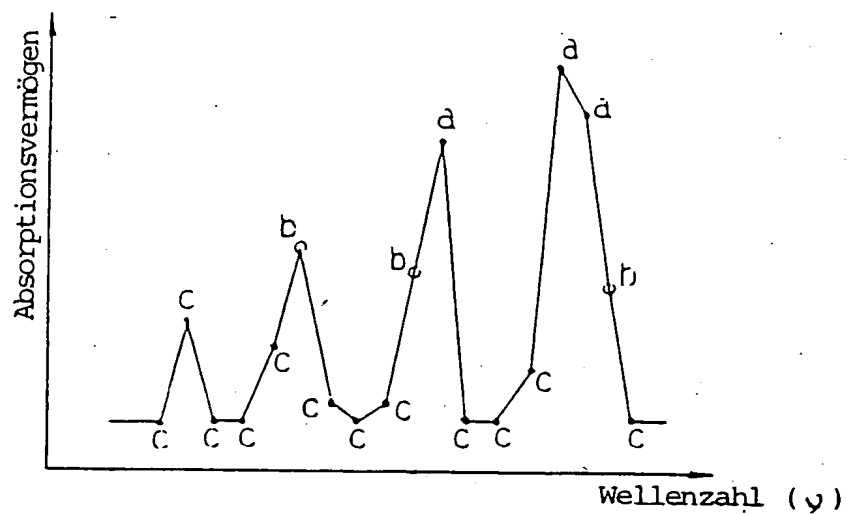


Fig. 3

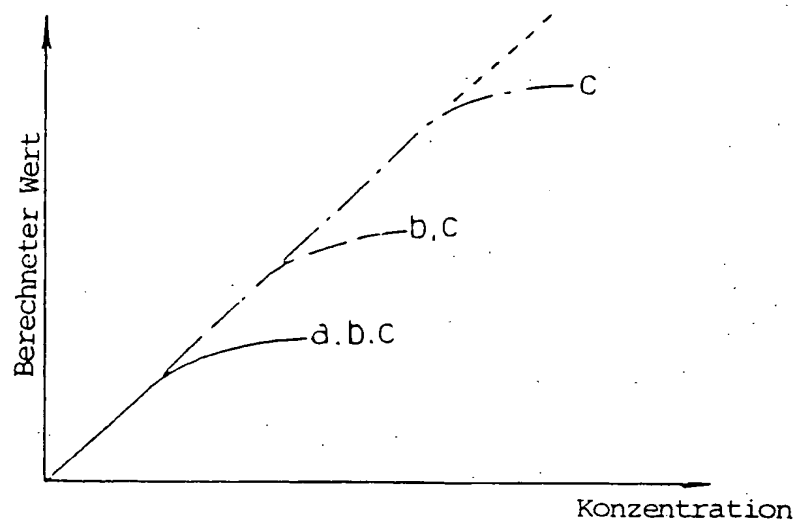


Fig. 4

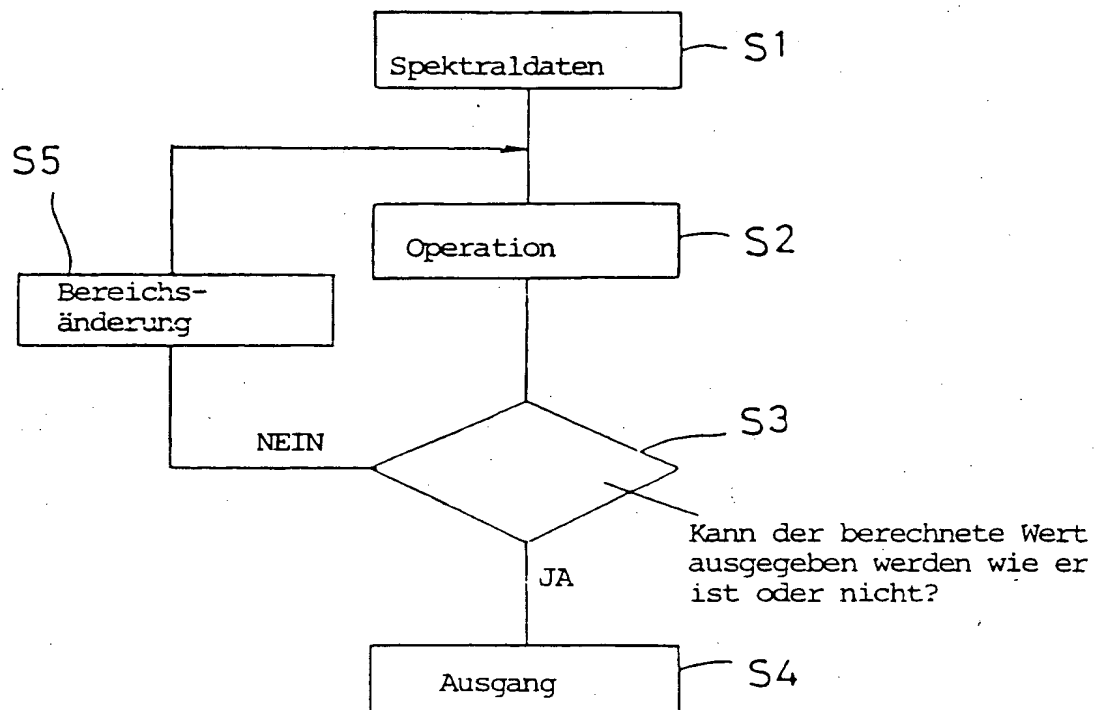


Fig. 5

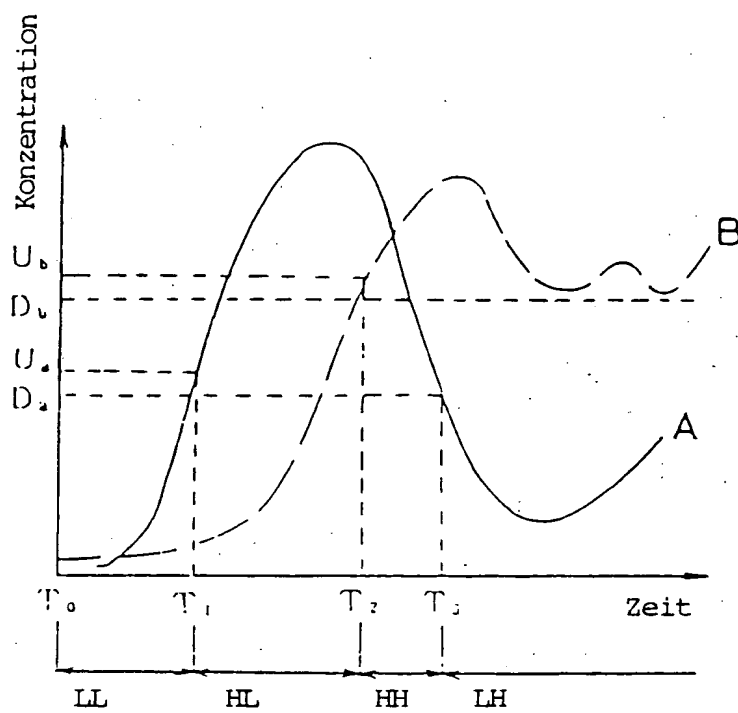


Fig. 6

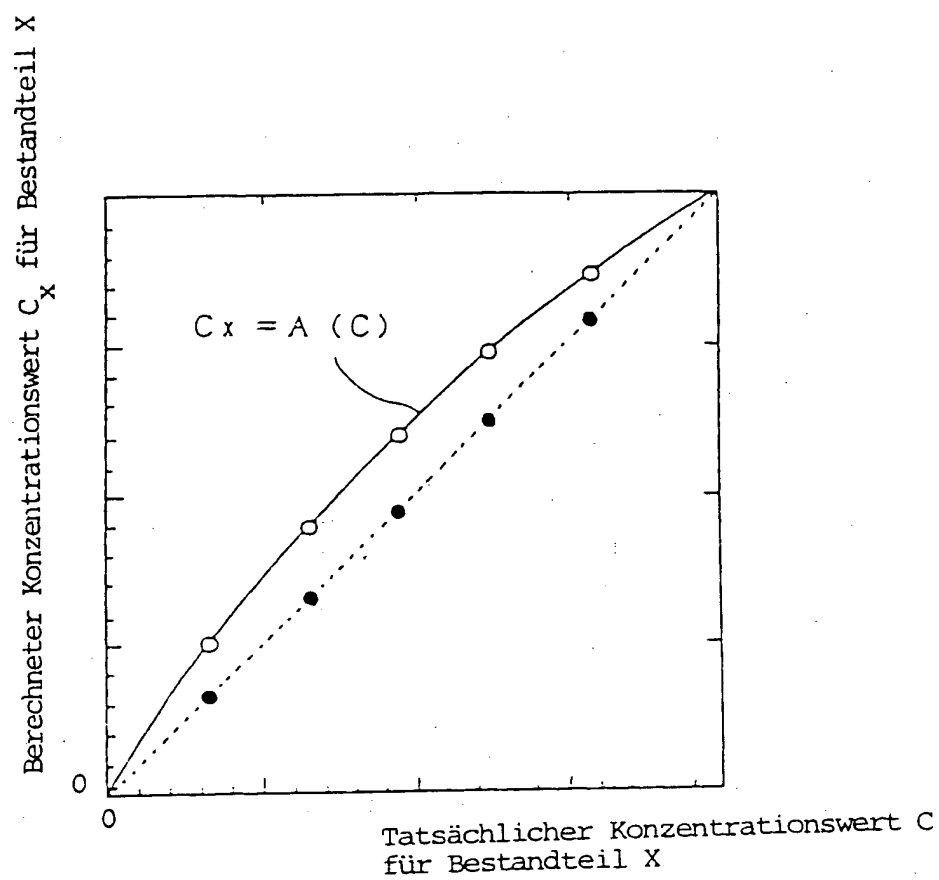


Fig. 7

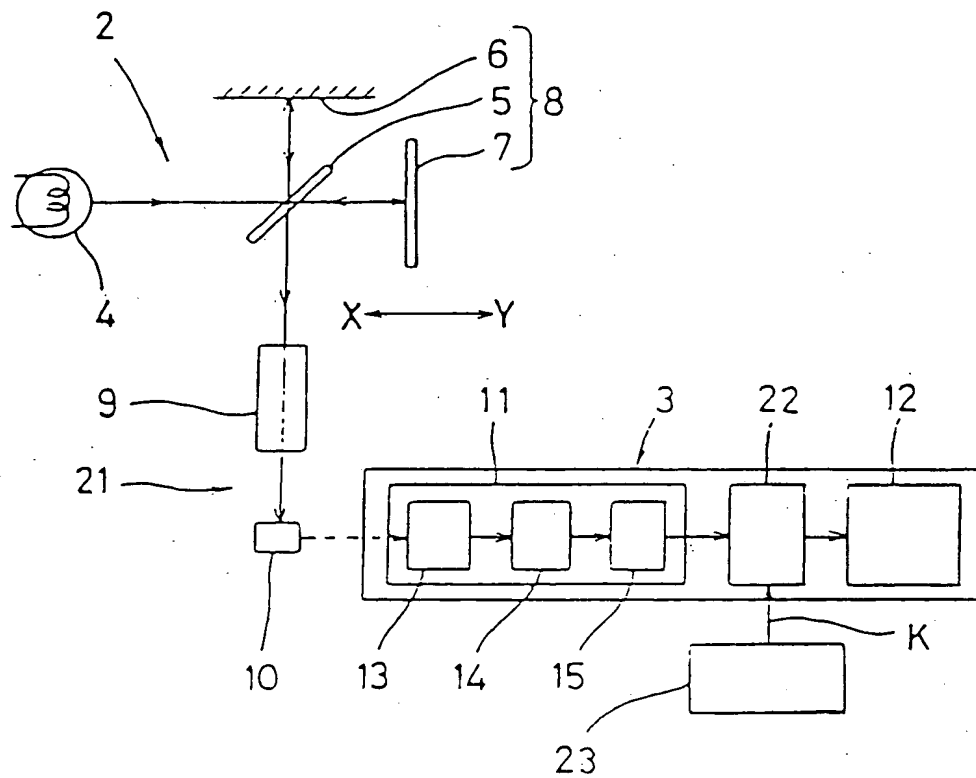




Fig. 8

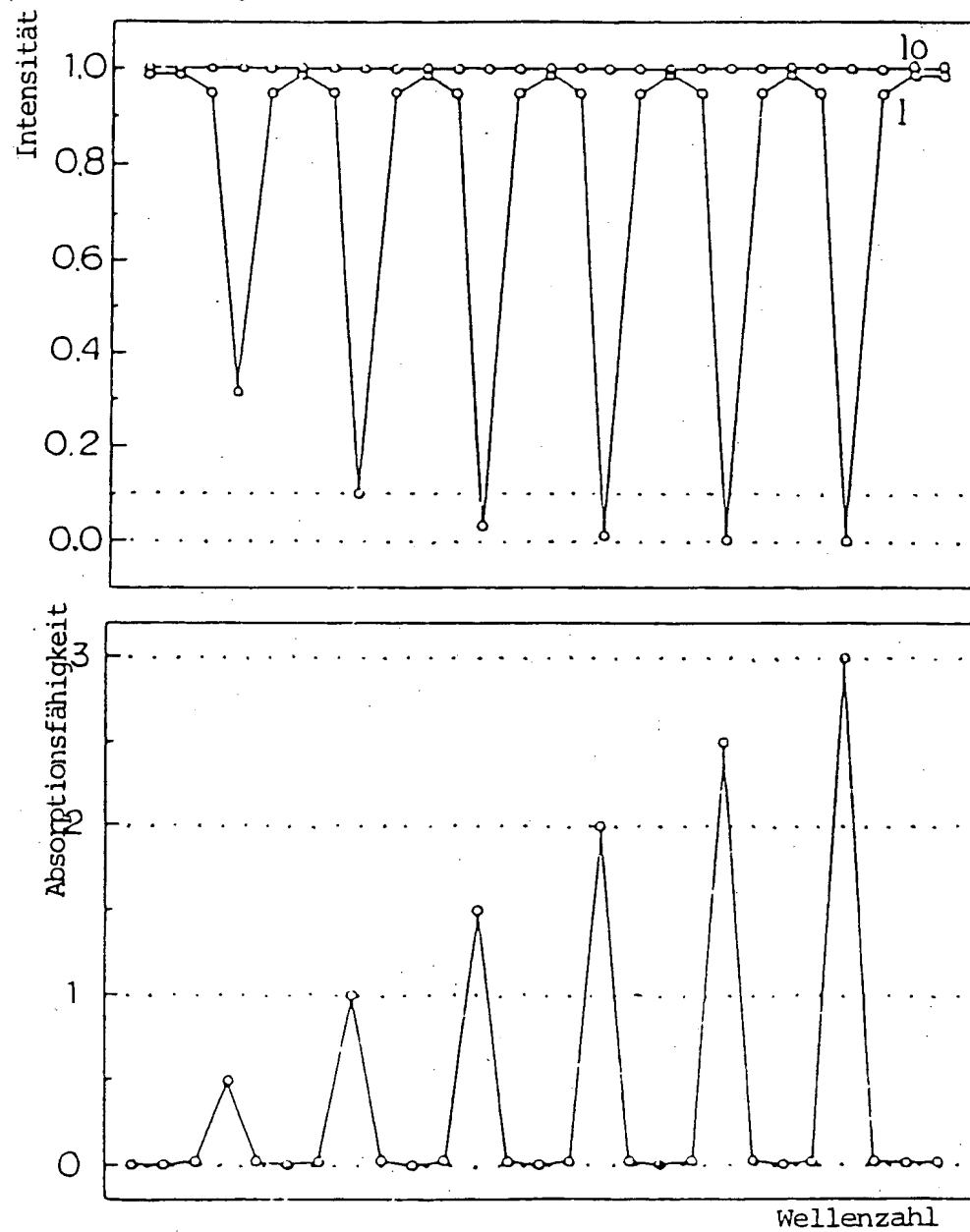


Fig. 9

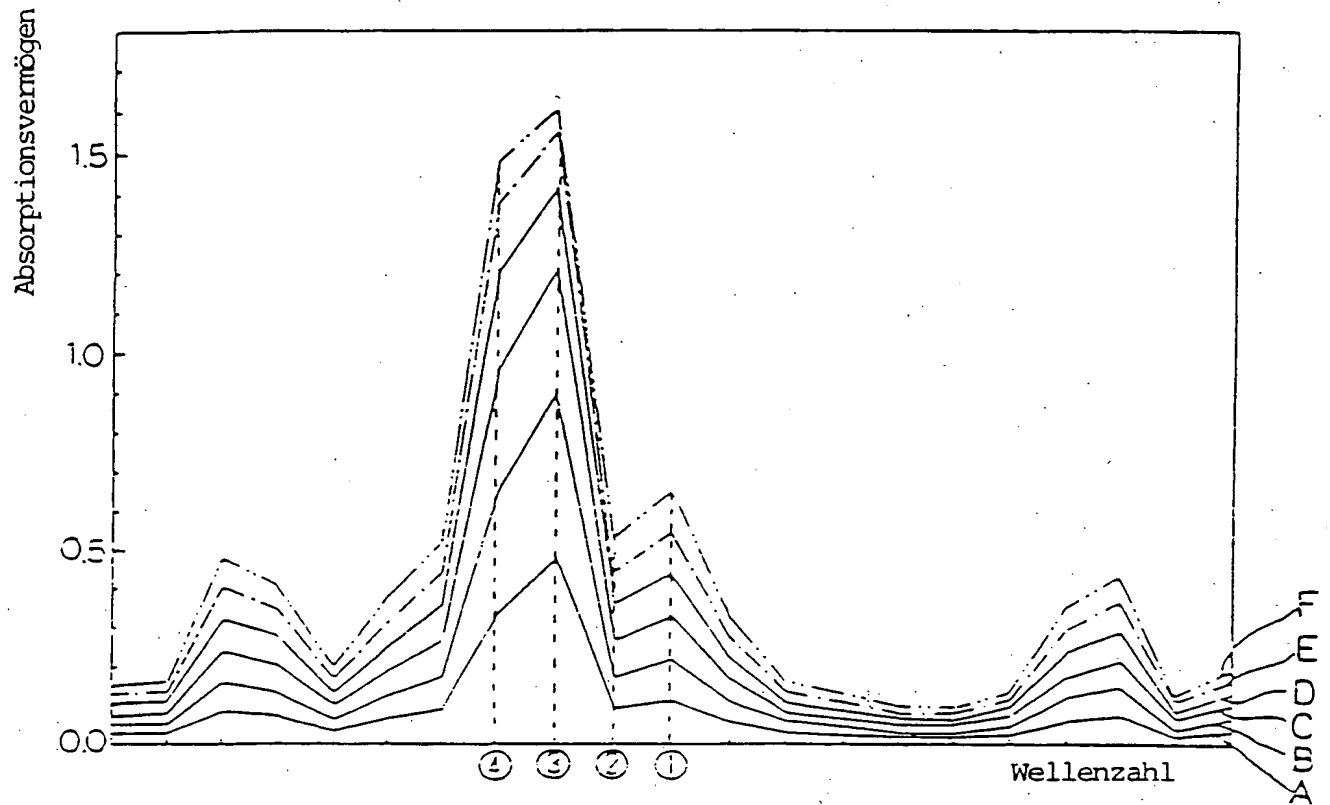


Fig. 10

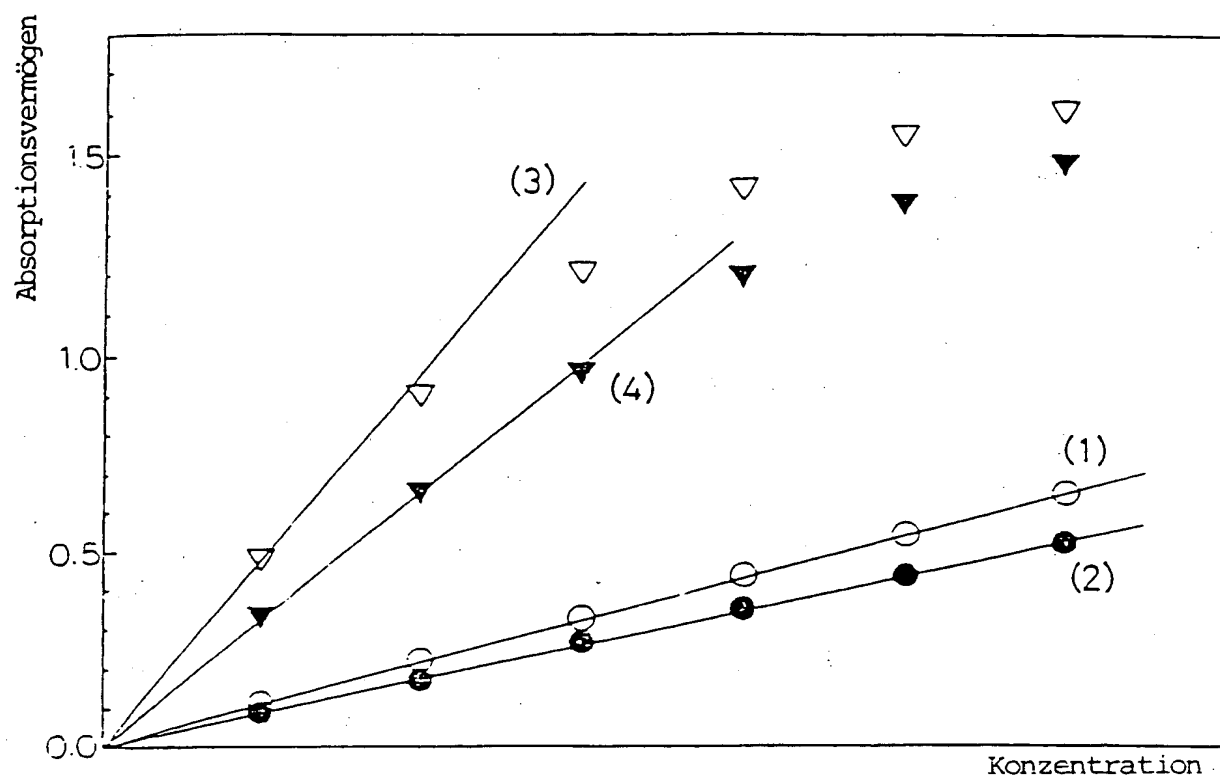
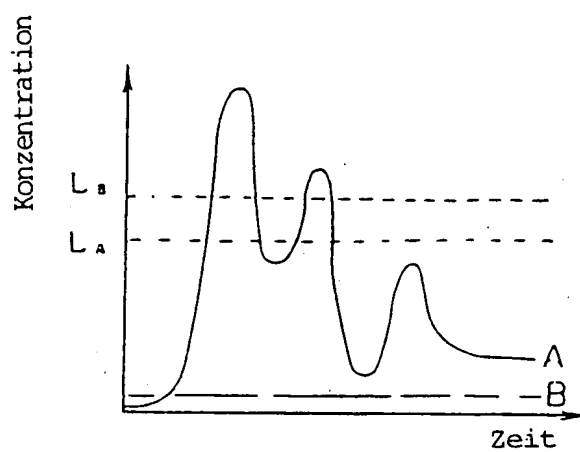


Fig. 11

(A)



(B)

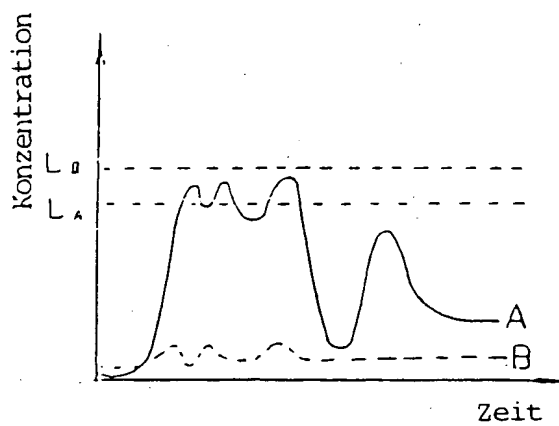


Fig. 12

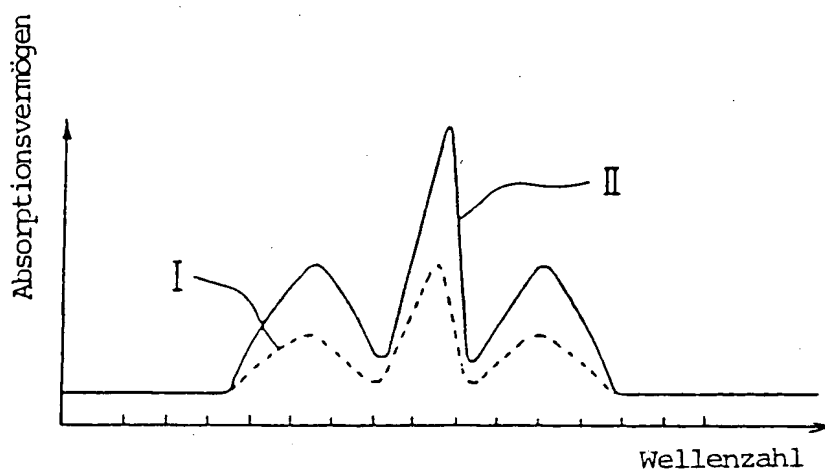


Fig. 13

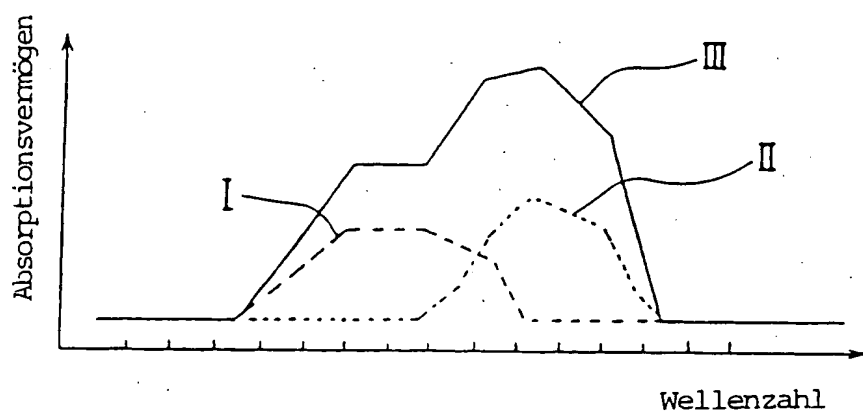


Fig. 14

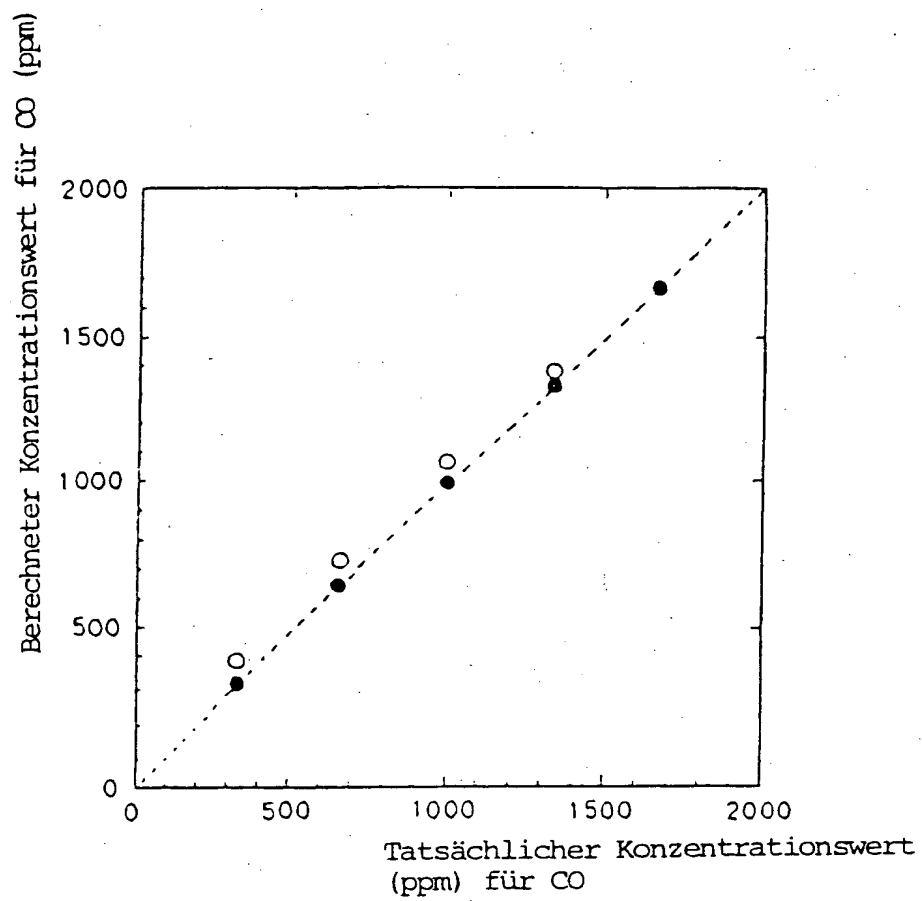




Fig. 15

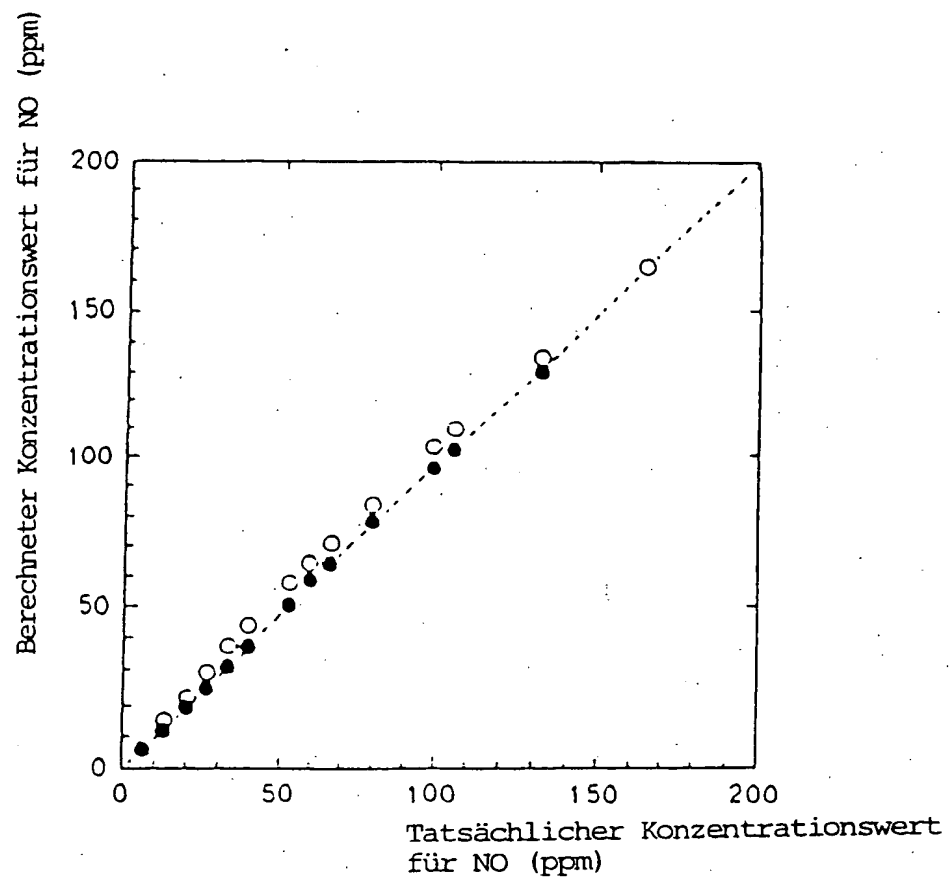


Fig. 16

